

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007162

International filing date: 13 April 2005 (13.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-118708
Filing date: 14 April 2004 (14.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

28. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 1 8 7 0 8
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

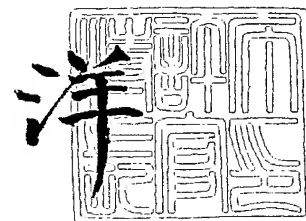
J P 2 0 0 4 - 1 1 8 7 0 8

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040424
【提出日】 平成16年 4月14日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
C08L 77/00
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 三好 貴章
【特許出願人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228095
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリエステル及びカーボンよりなるポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物用マスターペレット。

【請求項 2】

カーボンが、導電性カーボンブラック、カーボンフィブリルおよびカーボンナノチューブから選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 3】

カーボンが、導電性カーボンブラックである請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 4】

マスターペレット中のカーボンの量が、5～25 重量%である請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 5】

ポリアミドを更に含む請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 6】

マスターペレット中のポリアミドの量が、5～50 重量%である請求項 4 に記載のマスターペレット。

【請求項 7】

溶融したポリエステルにカーボンを添加して混練してなる請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 8】

ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートから選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 9】

ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートである請求項 1 に記載のマスターペレット。

【請求項 10】

ポリエチレンテレフタレートが、回収されたポリエチレンテレフタレートである請求項 9 に記載のマスターペレット。

【請求項 11】

ポリエチレンテレフタレートが、回収された PET ボトルからなる請求項 9 に記載のマスターペレット。

【請求項 12】

ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよび請求項 1 に記載のマスターペレットを含む熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 13】

エラストマーを更に含む請求項 12 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 14】

エラストマーが、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体の水素添加物である請求項 13 に記載の樹脂組成物。

【請求項 15】

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体の水素添加物が、ブロック共重合体中における芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量が 60 重量%以上 90 重量%以下のブロック共重合体と、20 重量%以上 60 重量%未満の 2 種以上の混合物であり、かつブロック共重合体混合物としての芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量が 30 重量%以上 40 重量%以下である請求項 14 に記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

タルク・クレイ・ウォラストナイト・酸化チタンから選ばれる 1 種以上の無機フィラーを更に含む請求項 12 記載の樹脂組成物。

【請求項 17】

マスターペレットが、ポリアミドとともに添加されてなる請求項 12 に記載の樹脂組成物。

【請求項 18】

ポリアミドとポリエステル、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤およびポリエステルとポリフェニレンエーテルの相溶化剤から選ばれる 1 種以上を更に含む請求項 12 に記載の樹脂組成物。

【請求項 19】

約 30～60 重量%のポリアミド、約 20～40 重量%のポリフェニレンエーテル、約 10～40 重量%のポリエステルおよび約 1～3 重量%のカーボンよりなる請求項 12 に記載の樹脂組成物。

【請求項 20】

熔融したポリエステルにカーボンを添加して混練する事を特徴とするマスターペレットの製造方法。

【請求項 21】

請求項 1 に記載のマスターペレットが、ポリアミドとともに添加される事を特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 22】

請求項 12 に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる射出成形体。

【請求項 23】

請求項 12 に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる自動車外装部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステル系導電マスターペレット

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性と外観に優れた導電マスターペレット及びそれを用いてなる導電性樹脂組成物及び成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンエーテル系樹脂は機械的性質、電気的性質及び耐熱性が優れており、しかも寸法安定性が優れるため広い範囲で用いられているが、単独では成形加工性が劣っており、これを改良するために、ポリアミド樹脂を配合する技術が提案されている（たとえば、特許文献1参照）。

そしてそれ以降も様々な改良が加えられ、現在では非常に様々な用途に用いられる材料となっている。

近年の環境意識の高まりを背景に、自動車の燃費向上のために、自動車外板材料を樹脂化しようという検討が行われている。中でも、鋼板と同じ塗装ラインで静電塗装可能な材料へのニーズが高まっており、導電性を付与したポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が本用途に使用されている。

ポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に導電性を付与するために、現在まで様々な技術が提案されている。

【0003】

例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、カーボンブラックよりなる組成物の開示（例えば、特許文献2参照）、相溶化されたポリアミドーポリフェニレンエーテルベース樹脂に導電性カーボンブラックを配合し、アイゾッド衝撃強度が 15 kJ/m^2 より大きく、体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ より小さい樹脂組成物及びその製法の開示（例えば、特許文献3及び4参照）、ポリフェニレンエーテル、エチレン性不飽和構造単位を持つ衝撃改良材、相溶化剤、2種以上のポリアミド及び導電性カーボンブラックまたはカーボンフィブリルよりなり、体積抵抗値やアイゾッド衝撃強度等が特定範囲内の樹脂組成物の開示（例えば、特許文献5～7参照）、更には、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、特定量の相溶化剤、特定量の導電性カーボンブラックまたはカーボンフィブリルからなり体積抵抗率が $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満の樹脂組成物が開示（例えば、特許文献8参照）、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、タルク、カーボンフィブリルからなる樹脂組成物の開示（例えば、特許文献9及び10参照）、ポリアミドとカーボンフィブリルを、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、衝撃改良材からなる第1混合物へ供給してなる樹脂組成物の開示（例えば、特許文献11参照）、L/Dが特定値以下より小さい押出機を用いて、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、カーボンブラックコンセントレートからなる樹脂組成物を得るための製法の開示（例えば、特許文献12参照）、ポリフェニレンエーテル共重合体、ポリアミド、導電性フィラーからなる樹脂組成物の開示（例えば、特許文献13参照）等が挙げられる。

【0004】

上述した先行技術においては、カーบอนをポリアミドーポリフェニレンエーテル組成物に直接添加しているか、もしくはカーบอนを例えばポリアミド中へ分散させたマスターペレットの形態として添加するという製造方法をとっている。

【特許文献1】特公昭45-997号公報

【特許文献2】特開平2-201811号公報

【特許文献3】米国特許5741846号明細書

【特許文献4】米国特許5977240号明細書

【特許文献5】米国特許5843340号明細書

【特許文献6】米国特許6171523号明細書

【特許文献7】米国特許6352654号明細書

【特許文献 8】 米国特許 6 2 2 1 2 8 3 号明細書

【特許文献 9】 米国特許 6 4 6 9 0 9 3 号明細書

【特許文献 10】 米国公開特許 2 0 0 2 / 0 1 8 3 4 3 5 号明細書

【特許文献 11】 米国特許 6 4 8 6 2 5 5 号明細書

【特許文献 12】 米国公開特許 2 0 0 2 / 0 1 4 9 0 0 6 号明細書

【特許文献 13】 米国公開特許 2 0 0 3 / 0 0 9 2 8 2 4 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

マスターペレットの製造工程において、ポリアミドにカーボンを経重量%以上の比較的高い濃度で添加すると、製造時のストランドが脆弱となり、その取り扱い性に劣るようになり、生産性が落ちる（不良率が高くなる）といった問題点を有している。

また、ポリアミドは、過度に吸水した状態で加熱された場合、加水分解を起こして重合度が低下する傾向にある。そのため、例えば原料として使用するポリアミドを低い水分率に抑制しておく必要がある。

しかしながら、ポリアミドは水に対する親和性が高く、マスターペレット製造時のストランドに同伴する水を完全に除去する事が困難である。そのため、マスターペレットの水分率を、後乾燥する事なく、押出工程のみで低く抑制する事が困難であった。

【0006】

結果的に、高水分率のマスターペレットを用いて得られるポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性等）が、低下するといった悪影響を引き起こし、新たな技術開発が必要となっていた。

すなわち、本発明の課題は、製造時の取り扱い性に優れ、かつ、容易に低水分率にする事が可能なマスターペレット、及びそれを用いてなる機械的特性に優れた樹脂組成物を提供する事である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するため様々な検討を重ねた結果、ポリエステルとカーボンからなるマスターペレットが、製造時の取り扱い性に非常に優れ、かつ、容易に低水分率にする事が可能で、更にストランドの外観にも優れるマスターペレットであり、該マスターペレットを用いたポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が、優れた機械的特性を有するという事を見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ポリエステル及びカーボンよりなるポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物用マスターペレットならびにポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び該カーボンマスターペレットよりなる樹脂組成物及びその成形体に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリエステルとカーボンからなるマスターペレットは、製造時の取り扱い性に優れ、容易に低水分率にする事が可能で、高外観のストランドの達成が可能であり、更に該マスターペレットを用いてなる樹脂組成物は、高機械的特性を達成する事が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

次に本発明で使用する事のできる各成分について詳しく述べる。

本発明のポリエステル及びカーボンよりなるマスターペレットとして使用する事のできるポリエステルとしては、繰り返し構造単位中にエステル結合を有する重合体であれば、問題なく使用可能である。具体的には、芳香族ジカルボン酸（あるいはそのエステル形成性誘導体）と、ジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）及び／またはヒドロキシカルボン酸とを主成分とし、縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体が挙げられる。

【0010】

本発明において好ましく用いられるポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート類、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートの他、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリ(エチレンテレフタレート/シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-4, 4'-ジカルボキシレート/テレフタレートなどの非晶性ポリエステル及びこれらの混合物が挙げられる。

【0011】

更には、ポリエチレングリコールやポリテトラメチレングリコール等に代表されるようなポリアルキレングリコール類をソフトセグメント構造として含むようなポリエーテルエステル類等の異種セグメントを含むポリエステルも含まれる。

とりわけ、これらの中で、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートがより好ましく、ポリエチレンテレフタレートが最も好ましい。

これらポリエステルの重合度に特に制限はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合、フェノール/テトラクロロエタンの1:1混合溶媒にて測定した25℃における固有粘度が0.20~3.00のものが好ましい。より好ましくは0.3~2.25の範囲である。また、ポリブチレンテレフタレートの場合は、o-クロルフェノール溶液にて測定した固有粘度が0.30~3.00のものが好ましい。より好ましくは、0.40~2.00の範囲である。

【0012】

また、ポリエステルの末端カルボキシル基濃度は、例えばポリブチレンテレフタレートの場合、m-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めた値として、1~100ミリ等量/kgの範囲にあるものが好ましい。

また本発明で用いることのできるポリエステルとしては、市場から回収されたポリエステルであっても構わない。特にポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合は、回収されたPETボトルを原料として含んでいても構わない。

また、本発明のポリエステル及びカーボンよりなるマスターペレットとして使用することのできるカーボンとしては、例えばケッチェンブラックインターナショナル社から入手可能なケッチェンブラック(EC, EC-600JD)等の導電性カーボンブラックや、ハイペリオンキャタリシスインターナショナル社から入手可能なカーボンフィブリル(BNフィブリル等)を挙げることができる。特に国際公開特許WO94/23433号公報に開示されているようなカーボンフィブリルが好ましい。最も好ましいカーボンは導電性カーボンブラックである。

【0013】

本発明のマスターペレット中に含まれる好ましいカーボンの量は、マスターペレットを100重量%としたときに、5~25重量%である。カーボンの種類が導電性カーボンブラックである場合のより好ましい量は6~15重量%であり、最も好ましくは8~12重量%である。また、カーボンの種類が導電性カーボンブラック以外の場合のより好ましい量は10~25重量%であり最も好ましくは15~25重量%である。

本発明のマスターペレットの製造方法に特に制限はないが、好ましい製造方法は、溶融したポリエステルにカーボンを添加して混練する製造方法である。具体的には、上流側と下流側にそれぞれ供給口を有する押出機を用いて、上流側供給口よりポリエステルを供給し、下流側供給口までのシリンダー設定温度をポリエステルが十分に溶融する温度に設定し、下流側供給口よりカーボンを添加して溶融したポリエステルとカーボンを混練する方

法である。

【0014】

また、本発明のマスターペレット中には、ポリアミドを含んでいても構わない。

この時の好ましいポリアミドの量は、マスターペレットを100重量%としたとき5～95重量%の範囲であり、より好ましくは5～50重量%の範囲である。更に好ましくは10～45重量%であり、最も好ましくは20～40重量%である。

本発明のマスターペレット中に含んでよいポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖中にアミド結合 $\{-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\}$ を有するものであれば、いずれも使用することができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

【0015】

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンが挙げられる。

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

【0016】

ラクタム類としては、具体的にはε-カプロラクタム、エナントラクタム、ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。

また、アミノカルボン酸としては、具体的にはε-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノナノン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

本発明に用いるポリアミド樹脂の重合方法は特に限定されず、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、および、これらを組み合わせた方法のいずれでもよい。これらの中では、熔融重合がより好ましく用いられる。

【0017】

特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミド6, MXD (m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリアミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物であり、より好ましくはポリアミド6、ポリアミド6, 6、又はそれらの混合物であり、最も好ましくは、ポリア

ミド 66 である。

【0018】

マスターペレットにポリアミドを含む場合の製造方法に関しても、特に制限はないが、好ましい製造方法は、ポリエステルとポリアミドを熔融させた後に、カーบอนを添加して混練する製造方法である。具体的には、上流側と下流側にそれぞれ供給口を有する押出機を用いて、上流側供給口よりポリエステル及びポリアミドを供給し、下流側供給口までのシリンダー設定温度をポリエステル及びポリアミドが十分に熔融する温度に設定し、下流側供給口よりカーบอนを添加して熔融したポリエステル及びポリアミドとカーบอนを混練する方法である。

本発明のマスターペレットは、ポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に導電性を付与する目的で使用する。

【0019】

本発明でいうポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とは、ポリアミドを連続相とし、ポリフェニレンエーテルが分散相として存在しているポリマーアロイである。

本発明におけるポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物として使用可能なポリアミドとしては、マスターペレットで使用可能なポリアミドで記載したものと同等であるが、より好ましい、いくつかの範囲がある。

例えば、本発明の各種樹脂組成物に使用可能なポリアミドの好ましい粘度範囲は、ISO 307 に従い 96% 硫酸中で測定した粘度数が 90～130 ml/g の範囲である。より好ましくは 100～125 ml/g の範囲である。

【0020】

本発明においては上記した範囲外の粘度数を持つポリアミドの混合物であっても、その混合物の粘度数が上記した範囲内に入っていれば好ましく使用可能である。例えば、粘度数 150 ml/g のポリアミドと粘度数 80 ml/g のポリアミドの混合物、粘度数 120 ml/g のポリアミドと粘度数 115 ml/g のポリアミドの混合物等が挙げられる。

これら混合物の粘度数が上記範囲内に有るか否かは、混合する重量比で 96% 硫酸に溶解して、ISO 307 に従い粘度数を測定することで確認することができる。

ポリアミド混合物のなかで特に好ましい混合形態は、各々のポリアミドが粘度数 90～130 ml/g の範囲内にあり、かつ粘度数の異なるポリアミドの混合物である。

【0021】

本発明のマスターペレットにより導電性を付与する各種熱可塑性樹脂に好ましく使用可能なポリアミドは、末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、これらの好ましい比はアミノ基／カルボキシル基濃度比で、9/1～1/9 であり、より好ましくは 8/2～1/9、更に好ましくは 6/4～1/9 である。

また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも 1×10^5 mol/g 以上であることが好ましい。更に好ましくは 1×10^5 以上、 4×10^5 mol/g 以下である。

末端のカルボキシル基の濃度としては少なくとも 9×10^5 mol/g 以上であることが好ましい。更に好ましくは 9×10^5 以上、 13×10^5 mol/g 以下である。

【0022】

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物などから選ばれる 1 種以上を添加する方法が挙げられる。

また、本発明においては、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で公知となっている特開平 1-163262 号公報に記載されてあるような金属系安定剤も、問題なく使用することができる。

これら金属系安定剤の中で特に好ましく使用することのできるものとしては、CuI、CuCl₂、酢酸銅、ステアリン酸セリウム等が挙げられる。また、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等に代表されるアルキル金属のハロゲン化塩も好適に使用することができる。これらは、もちろん併用添加しても構わない。

【0023】

金属系安定剤および、又はアルキル金属のハロゲン化塩の好ましい配合量は、合計量としてポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001～1重量部である。

また、本発明においては、上述した金属系安定剤の他に、公知の有機安定剤も問題なく使用することができる。有機安定剤の例としては、イルガノックス1098等に代表されるヒンダードフェノール系酸化防止剤、イルガフォス168等に代表されるリン系加工熱安定剤、HP-136に代表されるラクトン系加工熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

これら有機安定剤の中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、もしくはその併用がより好ましい。

【0024】

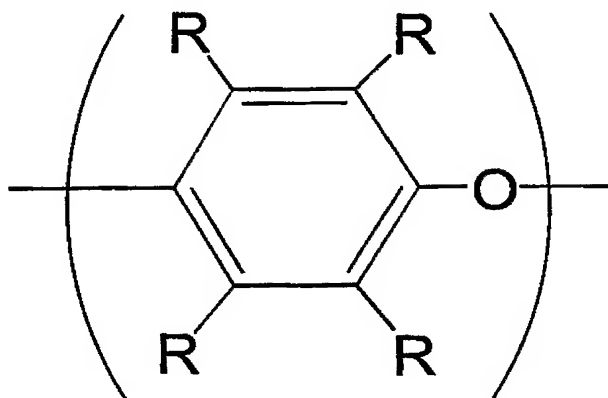
これら有機安定剤の好ましい配合量は、ポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001～1重量部である。

さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド100重量部に対して10重量部未満の量で添加してもかまわない。

本発明におけるポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物として好適に使用できるポリフェニレンエーテルとは、式(1)の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。

【0025】

【化1】



【0026】

〔式中、Oは酸素原子、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）を表わす。〕

【0027】

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体（例えば、特公昭52-17880号公報に記載されてあるような2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体や2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体）のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。ポリフェニレンエーテルとして2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットの比率は、ポリフェニレンエーテル全量を100重量%としたときに、約80～約90重量%の2,6-ジメチルフェノールと、約10～約20重量%の2,3,6-トリメチルフェノールとを含有する。

チルフェノールと、約 10～約 20 重量%の 2, 3, 6-トリメチルフェノールからなる共重合体が特に好ましい。

【0028】

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルとしては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第 3306874 号明細書、同第 3306875 号明細書、同第 3257357 号明細書及び同第 3257358 号明細書、特開昭 50-51197 号公報、特公昭 52-17880 号公報及び同 63-152628 号公報等に記載された製造方法等が挙げられる。

【0029】

本発明で使用することのできるポリフェニレンエーテルの還元粘度 (η_{sp}/c : 0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定) は、0.15～0.70 dl/g の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 0.20～0.60 dl/g の範囲、より好ましくは 0.40～0.55 dl/g の範囲である。

本発明においては、2 種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであることがより好ましい。例えば、還元粘度 0.45 dl/g 以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度 0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物、還元粘度 0.40 dl/g 以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度 0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

【0030】

また、本発明で使用するポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。

ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも 1 種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、(1) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で 100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく変性化合物と反応させる方法、(2) ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上 360℃以下の範囲の温度で変性化合物と溶融混練し反応させる方法、(3) ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1) 及び (2) の方法が好ましい。

【0031】

次に分子構造内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも 1 種の変性化合物について具体的に説明する。

分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の、1 個または 2 個のカルボキシル基がエステルになっているものも使用可能である。

【0032】

分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する変性化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキ

シ化天然油脂等が挙げられる。

これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

分子内に炭素-炭素二重結合と水酸基を同時に有する変性化合物としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_n H_{2n-3} OH$ (n は正の整数) の不飽和アルコール、一般式 $C_n H_{2n-5} OH$ 、 $C_n H_{2n-7} OH$ (n は正の整数) 等の不飽和アルコール等が挙げられる。

【0033】

上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3～5重量部である。

ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.001～1重量部である。

【0034】

また、変性されたポリフェニレンエーテル中の変性化合物の付加率は、0.01～5重量%が好ましい。より好ましくは0.1～3重量%である。

該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び／または変性化合物の重合体が残存していても構わない。

また、本発明に使用できるポリフェニレンエーテルは、重合溶媒に起因する有機溶剤が、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量%未満の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1～5アルコール類、クロロホルム、ジクロルメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

【0035】

また、ポリフェニレンエーテル中には、スチレン系熱可塑性樹脂をポリフェニレンエーテル100重量部に対し、50重量部未満の量であれば配合しても構わない。

本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)等が挙げられる。

また、ポリフェニレンエーテルの安定化の為に公知となっている各種安定剤も好適に使用することができる。安定剤の例としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の金属系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の有機安定剤であり、これらの好ましい配合量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量部未満である。

【0036】

更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及びマスターバレットを含むポリアミド/ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中における各成分の組成比は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル及びカーボンの合計量を100重量%とするとき、約30～約60重量%のポリアミド、約20～約40重量%のポリフェニレンエーテル、約10～約40重量%のポリエステル及び約1～約3重量%のカーボンよりなる組成比であることが望ましい。より好ましくは、約40～約55重量%のポリアミド、約25～約40重量%のポリフェニレンエーテル、約20～約30重量%のポリエステル及び、約1.5～約3重量%のカーボンよりなる組成比である。

【0037】

本発明でいうポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、公知のエラストマーを含んでも構わない。

この場合の好ましいエラストマーとしては、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体を挙げる事ができる。

ここでいう芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックにおける「主体とする」とは、当該ブロックにおいて、少なくとも50重量%以上が芳香族ビニル化合物であるブロックを指す。より好ましくは70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックにおける「主体とする」に関しても同様で、少なくとも50重量%以上が共役ジエン化合物であるブロックを指す。より好ましくは70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。

【0038】

この場合、例えば芳香族ビニル化合物ブロック中にランダムに少量の共役ジエン化合物もしくは他の化合物が結合されているブロックの場合であっても、該ブロックの50重量%が芳香族ビニル化合物より形成されていれば、芳香族ビニル化合物を主体とするブロック共重合体とみなす。また、共役ジエン化合物の場合においても同様である。

芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0039】

ブロック共重合体の共役ジエン化合物ブロック部分のミクロ構造は1,2-ビニル含量もしくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量の合計量が5~80%が好ましく、さらには10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

本発明におけるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがA-B型、A-B-A型、A-B-A-B型のから選ばれる結合形式を有するブロック共重合体である事が好ましい。

これらの中でもA-B-A型がより好ましい。これらはもちろん混合物であっても構わない。

【0040】

また、本発明で使用する事のできる芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、水素添加されたブロック共重合体であることがより好ましい。水素添加されたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を0を越えて100%の範囲で制御したものをいう。該水素添加されたブロック共重合体の好ましい水素添加率は50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

これらブロック共重合体は水素添加されていないブロック共重合体と水素添加されたブロック共重合体の混合物としても問題なく使用可能である。

【0041】

また、これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1,2-結合ビニル含有量もしくは1,2-結合ビニル含有量と3,4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等混合して用いても構わない。

より具体的には、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体の水素添加物が、ブロック共重合

体中における芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量が60重量%以上90重量%以下のブロック共重合体と、20重量%以上60重量%未満の2種以上の混合物であり、かつ、ブロック共重合体混合物としての芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量が30重量%以上40重量%以下である事が望ましい。

【0042】

また、本発明で使用するブロック共重合体は、全部又は一部が変性されたブロック共重合体であっても構わない。

ここでいう変性されたブロック共重合体とは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたブロック共重合体を指す。

該変性されたブロック共重合体の製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でブロック共重合体の軟化点温度以上250℃以下の範囲の温度で変性化合物と熔融混練し反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を溶液中で反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を熔融させることなく反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行う方法が最も好ましい。

【0043】

ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルで述べた変性化合物と同じものが使用できる。

また、本発明のブロック共重合体中には、パラフィンの主成分とするオイルをあらかじめ混合したものを用いても構わない。パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合する事により、樹脂組成物の加工性を向上させることができる。

この際の好ましいパラフィンを主成分とするオイルの量はブロック共重合体100重量部に対して、1～70重量部である。70重量部以上混合すると取り扱い性に劣る。

【0044】

ここでいうパラフィンを主成分とするオイルとは、芳香環含有化合物、ナフテン環含有化合物及び、パラフィン系化合物の三者が組み合わさった重量平均分子量500～1000の範囲の炭化水素系化合物の混合物であり、パラフィン系化合物の含有量が50重量%以上のものである。

より好ましくは、パラフィン系化合物が50～90重量%、ナフテン環含有化合物が10～40重量%、芳香環含有化合物が5重量%以下のものである。

これら、パラフィンを主成分とするオイルは市販されており、例えば出光興産(株)製のPW380等が挙げられる。

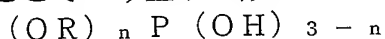
【0045】

また、本発明のマスターベレット及びポリアミド/ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物においては、ポリアミドとポリエステルとの相溶化剤、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤及びポリエステルとポリフェニレンエーテルの相溶化剤から選ばれる1種以上を更に含んでも構わない。

ポリアミドとポリエステルの相溶化剤としては、例えば亜リン酸エステル化合物、亜リン酸金属塩またはリン酸金属塩等から選ばれる1種以上を挙げることができる。この中で、リン酸金属塩のみを用いた場合には、色調が悪化したり熱時剛性が低下したりする傾向にあるので注意が必要である。

【0046】

ここでいう亜リン酸エステル化合物とは、下記一般式で示される。



[ここで、Rはアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基を表し、nは1、2あるいは3を表す。また、(RO)基は、同じでも異なってもよい。Rとして、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、ノニル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などを挙げることができる。]

【0047】

好ましい亜リン酸エステル化合物としては、例えば亜リン酸エチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリブトキシエチル、亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルクレジル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸ビフェニル、亜リン酸トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)、亜リン酸トリス(1, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)、亜リン酸トリス(ジメチルフェニル)、亜リン酸トリス(イソプロピルフェニル)、亜リン酸オクチルジフェニル、またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0048】

亜リン酸エステル化合物の好ましい配合量は、ポリアミドとポリエステル合計100重量部に対して、0.05～10重量部である。より好ましくは0.1～5重量部であり、最も好ましくは0.5～2.5重量部である。

次に、ここでいう亜リン酸金属塩とは、亜リン酸、次亜リン酸と元素周期律表の1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13族元素およびスズ、鉛などとの金属塩である。なお、これら亜リン酸金属塩は、もちろん単独で用いても良いし2種以上組み合わせ用いても良い。

これらの中でも好ましいのが次亜リン酸金属塩であり、最も好ましいのが次亜リン酸ナトリウム($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、次亜リン酸カルシウム($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$)あるいはこれらの混合物である。

【0049】

上記亜リン酸金属塩の含有量は、ポリアミドとポリエステル合計100重量部に対して、0.05～10重量部とすることが好ましく、より好ましくは0.1～5重量部であり、最も好ましくは0.5～2.5重量部である。

また、それぞれの組成物中における存在状態には特に制限はなく、例えば、亜リン酸エステルあるいは亜リン酸金属塩のままで存在しても良く、またリン酸エステルあるいはリン酸金属塩として存在しても良いし、これらが混在した状態であっても良い。また、亜リン酸エステル化合物あるいは亜リン酸金属塩が加水分解した状態、例えば亜リン酸、リン酸などの状態で存在しても構わない。

【0050】

次にポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤として使用することのできるものの例としては、例えばWO01/81473号明細書中に詳細に記載されており、これら公知の相溶化剤はすべて使用可能であり、併用使用も可能である。

これら、種々の相溶化剤の中でも、特に好適な相溶化剤の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸、フマル酸等が挙げられ、最も好ましい物は無水マレイン酸である。

本発明におけるポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテル合計100重量部に対して0.01～10重量部であり、より好ましくは0.1～5重量部、最も好ましくは0.1～1重量%である。

【0051】

本発明におけるポリエステルとポリフェニレンエーテルの相溶化剤の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリル酸、メチルメタクリル酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸といった炭素-炭素二重結合または三重結合とポリエステルと反応する官能基を同時に有する化合物、グリシジルメタクリレートとポリスチレンの共重合体、アクリル酸とポリスチレンの共重合体といったポリエステルと反応する官能基を有するスチレン系樹脂、及びイソシアネート系化合物、オキサゾリン環含有化合物、トリフェニルフォスフィンといったポリフェニレンエーテルとポリエステルの相溶化剤として公知のものはすべて使用可能である。

【0052】

これらポリフェニレンエーテルとポリエステルの相溶化剤の好ましい量は、ポリフェニレンエーテルとポリエステルの合計100重量部に対して、0.1~20重量部である。より好ましくは0.5~10重量部、更に好ましくは1.0~5重量部である。

これら相溶化剤の添加方法に特に制限はない。一例を挙げると、マスターペレットを製造する際に、ポリエチレンテレフタレートとともに添加する方法、カーボンとともに添加する方法が挙げられ、ポリアミド/ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を製造する際に、ポリフェニレンエーテルとともに添加する方法、ポリエステルマスターペレットとともに添加する方法、ポリアミドとともに添加する方法、その他の成分（フィラー等）を添加する際は、他の成分とともに添加する方法等が挙げられる。

【0053】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中には無機フィラーを付加的に含んでいても構わない。好ましい無機フィラーの種類は、タルク・クレイ・ウォラストナイト・酸化チタンから選ばれる1種以上の無機フィラーである。これらの中でも特にクレイ・ウォラストナイト・酸化チタンから選ばれる1種以上が好ましく、最も好ましくは平均粒子径が2~9 μ mの範囲でありアスペクト比が5以上〔ここでの平均粒子径は、Sedigraph粒子径分析器（Micromeritics Instrument社製、モデル5100）を用いて、ウォラストナイト0.75gを0.05%Calgon溶液45mlに加え、超音波浴で充分分散させた後、測定し、算出された球相当の直径を示し、アスペクト比は、走査型電子顕微鏡により観察し撮影された写真を元に、少なくとも5000個のウォラストナイト粒子の直径及び長さを測定し、その加算平均値より算出〕のウォラストナイト・平均粒子径が1 μ m以下のクレイ・平均粒子径が1 μ m以下の酸化チタンから選ばれる1種以上が挙げられる。

【0054】

これらフィラーの好ましい配合量は、最終的な樹脂組成物中に5~20重量%含まれることが望ましい。

これらフィラーの好ましい添加方法としては、ポリフェニレンエーテルとともにフィラーを添加して混練する方法、ポリアミドとともにフィラーを添加して混練する方法、ポリフェニレンエーテルとポリアミドが熔融混練された後に、フィラーを添加して更に熔融混練する方法等が挙げられるが、これらの中で最も好ましいのは、ポリフェニレンエーテルとポリアミドが熔融混練された後に、フィラーを添加して更に熔融混練する方法である。

また、これらフィラーは、フィラーの分散性と取り扱い性の向上の為、あらかじめポリアミド中及び/またはエラストマー成分中に分散させたフィラーマスターバッチの形態として添加する事が可能である。

【0055】

本フィラーマスターバッチの詳細な製造方法としては、例えば、（1）ポリアミドの重合時に、ポリアミドのモノマーとともにフィラーを存在させ、ポリアミドのモノマーを重合していく方法、（2）押出機を使用し、ポリアミド、及び/またはエラストマーとフィラーをドライブレンドし、ポリアミド、及び/またはエラストマーが熔融するのに充分で、かつ熱分解が起りにくい温度範囲で混練する方法、または、（3）上流側供給口と下流側供給口を有する二軸押出機を用いて、上流側供給口よりポリアミド及び/またはエラストマーを供給し、下流側供給口よりフィラーを添加する方法等が挙げられる。これらの

中では、(3)の方法がより好ましい。

【0056】

本発明では、上記した成分のほかに、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

付加的成分の例を以下に挙げる。

他の無機充填材(チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維など)、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤(ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機燐酸エステル化合物、ポリ燐酸アンモニウム、赤燐など)、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤(オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)及び、三酸化アンチモン等の難燃助剤、カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、各種過氧化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

これらの成分の具体的な添加量は、最終的な樹脂組成物中に付加的成分の合計量として10重量%を越えない範囲である。

【0057】

本発明の樹脂組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましい。

マスターペレットをポリアミド/ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に使用する場合の添加形態として種々の形態があるが、これらの中でも、例えばポリフェニレンエーテルとポリアミドの相溶化された後にマスターペレットを添加する方法、及びマスターペレットをポリアミドとともに添加する方法が好ましい方法として挙げられる。より好ましくは、マスターペレットをポリアミドとともに添加する方法である。

【0058】

具体例を挙げると、上流側供給口と、1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機を使用し、上流側供給口よりポリフェニレンエーテル(付加的にエラストマー成分)を供給し熔融混練し、ついで下流側供給口よりポリアミドとマスターペレットを同時に供給し熔融混練する方法や、上流側供給口よりポリフェニレンエーテル(付加的にエラストマー成分)を供給し熔融混練し、ついで下流側供給口よりポリアミドを供給し熔融混練し、更に下流側供給口よりとカーボンマスターペレットを供給し熔融混練する方法等が挙げられる。フィラーを添加する場合は、好ましくは上流側供給口と、少なくとも2カ所の下流側供給口を有する二軸押出機を用いて、フィラーを最下流の供給口より供給する方法が望ましい。またこの際、ポリアミドの少量を上流側供給口より供給する方法、エラストマー成分を下流側供給口より添加する方法等も、好ましい製造方法の形態に当然含まれる。

【0059】

この際の加工機械のシリンダー設定温度は特に限定されるものではなく、通常約240～約360℃の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。より好ましくは約260℃～約330℃の範囲である。シリンダー温度設定の一つの目安として、ダイから押し出されてくる熔融樹脂の温度を接触式熱電対等で実測して、約340℃未満の樹脂温度となるよう調整することが望ましい。

このようにして得られる本発明の組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として成形できる。

これら各種部品としては、例えばリレーブロック材料等に代表されるオートバイ・自動車の電装部品、ICトレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等のOA部品や機械部品、さらにはオートバイのカウルや、自動車のバンパー・フェンダー・ドアパネル・各種モール・エンブレム・アウトードアハンドル・ドアミラーハウジング・ホイールキャップ・ルーフレール及びそのステイ材・スポイラー等に代表される外装品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等に代表される内装部品等に好適に使用できる。

以下、本発明を実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】

【0060】

【例1】（比較例）ポリアミドマスターペレット

上流側供給口と下流側供給口を有するL/Dが44のZSK40MC〔コペリオン社製（ドイツ国）〕のシリンダー温度を280℃に設定した。このときの下流側供給口の位置はスクリュウの全長を1.0とした時に、上流側より見て約0.55の位置とした。また、約0.35の位置及び約0.90の位置の2箇所にはベントポートを設置し、減圧吸引を行った。また、図1に示すように、ダイ出口に約3mのストランドバスを置き、その後にストランドカッターを配置した。（ダイ出口とストランドカッターまでの距離は約4mである。）

上流側供給口よりポリアミド〔レオナ1200-011：旭化成ケミカルズ製〕を供給して溶融混練を行った。下流側供給口よりカーボンとして、導電性カーボンブラック〔ケッチェンブラックEC600JD：ケッチェンブラックインターナショナル（株）製〕を供給し更に溶融混練、ダイから出たストランドをストランドバスで水冷し、ストランドカッターでペレット化して、ポリアミドマスターペレットを得た。（以下、このマスターペレットを単にPA-MBと略す）

このときのポリアミド（以下、単にPA）と導電性カーボンブラック（以下、単にKB）の量比は、PAが90重量部とKBが10重量部となるように調整した。また、このときのスクリュウ回転数は300rpmであった。

なお、ストランドの水浴中への浸漬距離は約1mとなるようローラーを調整した。

このときストランドバスを出た後のストランドがねじれる現象が発生し、ストランドがダイを出た部分で、度々切れるという現象が発生した。また、ストランドをストランドカッターに運ぶ際にも、同様の現象が発生し、多くのロスを生じた。「仕込み量に対する仕上がり量の比」（以下、単に収率と略す）は約82%にとどまった。（約18%がロスとなった）

また、安定製造時の、各ローラーの濡れ具合を確認したところ、図1で表したc～hのすべてのローラーが濡れており、ストランドカッター内部も結露していた。受け箱中のペレットの水分率を測定したところ、1890ppmの水分率である事が判った。（ISO15512-1999 B法にて温度=180℃で測定）

更に、ストランド表面の平滑性を確認したところ、突起物に起因すると思われる「ざらつき」が確認された。

これらの結果は表1に記載した。

【0061】

【例2】（実施例）ポリエステルマスターペレット

上流側供給口より供給する樹脂を、120℃で5時間熱風乾燥したポリエチレンテレフタレート〔NEH2000：ユニチカ製〕に変更した以外はすべてPA-MBの製造と同様に実施し、ポリエチレンテレフタレートマスターペレットを得た。（以下、このマスターペレットを単にPES-MBと略す。）このマスターペレットに含まれるKBの量も10重量%である。

PES-MBの製造においては、ストランドバスを出た後のストランドがねじれる現象は特に確認されず、ストランドがダイを出た部分で切れるという現象は確認されなかった。また、ストランドをストランドカッターに運ぶ際にも、容易に運ぶ事が可能であり、ストランドが切れるという現象はほとんど見られなかった。このときの収率は約95%と優れたものであり、安定的に製造可能であり、高い生産性を有するマスターペレットである事が判った。

また、安定製造時の、各ローラーの濡れ具合を例1と同様に確認したところ、図1で表したローラーのうち濡れているローラーは、c～eのみであり、それ以降のローラーは濡れていない事が確認された。もちろんストランドカッター及び受け箱の内部も乾燥した状態であった。受け箱中のペレットの水分率を測定したところ、740ppmの水分率であった。更に、ストランド表面は、光沢はないものの、ざらつきのない高い平滑性を有し

ている事が判った。これら結果も、表1に記載した。

【0062】

〔例3〕（実施例）ポリエステル／ポリアミド混合物マスターペレット

上流側供給口より供給する樹脂を、PET50重量部及びPA40重量部の混合物に変更した以外はすべてPA-MBの製造と同様に実施し、ポリエステル／ポリアミド混合物マスターペレットを得た。（以下、このマスターペレットを単にPES／PA-MBと略す。）このとき、PAとPETの相溶化剤として、次亜リン酸ナトリウムと亜リン酸ジフェニルを各々0.3重量部配合した。このマスターペレットに含まれるKBの量も約10重量%である。

PES／PA-MBの製造においても、ストランドバスを出た後のストランドがねじれる現象は確認されず、ストランドがダイを出た部分で切れるという現象は確認されなかった。このときの収率も約93%と優れたものであり、高い生産性を有するマスターペレットである事が判った。

また、安定製造時の、各ローラーの濡れ具合に関しても、濡れているローラーは、c～fまでであり、ストランドカッター及び受け箱の内部は乾燥した状態であった。受け箱中のペレットの水分率を測定したところ、970ppmの水分率であった。ストランド表面は、例2とほぼ同様に光沢はないものの、高い平滑性を有している事が判った。これら結果も、表1に記載した。

【0063】

〔例4〕（実施例）

上流側供給口と、下流側に2箇所の供給口を有するL/Dが48のTEM58SS〔東芝機械社製〕のシリンダー温度を上流側供給口より下流側供給口までを320℃、下流側供給口よりダイまでを280℃に設定した。このときの第1の下流側供給口位置はスクリュウの全長を1.0とした時に、上流側より見て約0.55の位置とし、第2の下流側供給口の位置は約0.65の位置とした。また、約0.35の位置及び約0.90の位置の2箇所にベントポートを設置し、減圧吸引を行った。

上流側供給口より、旭化成ケミカルズ（株）より入手したポリフェニレンエーテルパウダー（商品名：旭化成PPE S201A）〔以下、単にPPEと略記〕と相溶化剤としての無水マレイン酸（以下、単にMAH）をドライブレンドした混合物及び芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなる水素添加ブロック共重合体として、クレイトンポリマー・ジャパンより入手した数平均分子量約250,000、ポリスチレンブロック含有量33重量%のポリスチレンーポリエチレンブチレンーポリスチレンブロック共重合体（商品名G1651）〔以下、単にSEBS1〕を供給した。ついで第1の下流側供給より、PA及びPES-MBをドライブレンドしたものを供給し溶融混練し押出し、ペレットとして得た。

このとき得られたペレットを射出成形機（東芝機械株式会社製：IS80EPN）を用いて、溶融樹脂温度290℃、金型温度90℃で、ISO294-1に記載されている多目的試験片を成形し、アルミ防湿袋中にて23℃で48時間静置した。

多目的試験片の両端を切り取った試験片を用いて、ISO179-1993に従いエッジワイズ方向のシャルピー衝撃強さを測定した。

得られた結果は組成とともに表2に記載した。

【0064】

〔例5〕（実施例）

第1の下流側供給より添加する成分を、PA、PET及びPA/PES-MBをドライブレンド物に変更した以外はすべて例4と同様に実施した。得られた結果は組成とともに表2に記載した。なお、このときの最終的な樹脂組成は例4と同じである。

【0065】

〔例6〕（実施例）

例1と同じ押出機を用いて、上流側供給口より、PPEとMAHのドライブレンド物と、SEBS1及び旭化成ケミカルズ（株）より入手した数平均分子量約100,000で

、ポリスチレンブロック含有量60重量%のポリスチレンーポリエチレンブチレンーポリスチレンブロック共重合体（商品名H1081）〔以下、単にSEBS2〕を供給した。ついで、第1の下流側供給より、PA及びPES-MBをドライブレンドしたものを供給し溶融混練し、更に第2下流側供給口より、平均粒子径が5 μ mでアスペクト比が13のウォラストナイト〔ナイグロス5：ナイコ・ミネラルズ・インク社製（米国）〕を供給し溶融混練し押し出した。得られたストランドの外観はざらつき感のない、良好なものであった。

【0066】

【例7】（実施例）

第1の下流側供給口より添加する成分をPA及びポリエチレンテレフタレート／カーボンフィブリルマスターペレット（商品名：PET with FibrilTM Nanotubes RMB6815-00：カーボンフィブリル量15%）等のポリエチレンテレフタレートカーボンフィブリルマスターペレット（PET／CF-MB）をドライブレンドしたものに變更した以外はすべて例4と同様に押出した。ストランドの外観は非常に良好なものであった。

【0067】

【表1】

		収率 ^{*1}	ローラー ^{*2}	水分率 ^{*3}	外観 ^{*4}
例1(比較例)	PA-MB	82%	c,d,e,f,g,h	1890ppm	ザラツキ有
例2(実施例)	PES-MB	95%	c,d,e	740ppm	なし
例3(実施例)	PES/PA-MB	93%	c,d,e,f	970ppm	なし

*1:生産性の指標（仕上量/仕込量）×100で表される

*2:安定製造時に濡れているローラー（図1のローラー記号による記載）

*3:ISO15512-1999 B法 温度=180℃

*4:ストランドのざらつきを手で確認した。

【0068】

【表2】

	例4 (実施例)	例5 (実施例)
上流側供給口より添加		
PPE	35	35
SEBS1	10	10
MAH	0.3	0.3
下流側第1供給口より添加		
PA	35	27
PET		8
PES-MB	20	
PA-MB		
PA/PES-MB		20
シャルピー衝撃強さ kJ/cm ²	12.5	10.1

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明のポリエステルとカーボンからなるマスターペレットは、製造時の取り扱い性に

優れ、容易に低水分率にする事が可能で、高外観のストランドの達成が可能であり、更には該マスターペレットを用いてなる樹脂組成物は、高機械的特性を達成する事が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】 ZSK40MC周辺装置の模式図。

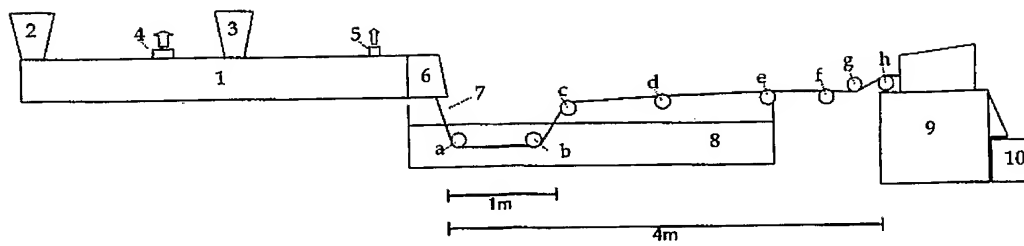
【符号の説明】

【0071】

- 1 ZSK44MC二軸押出機本体
- 2 上流側供給口
- 3 下流側供給口
- 4 第1ベントポート
- 5 第2ベントポート
- 6 ダイ
- 7 ストランド
- 8 ウォーターバス
- 9 ストランドカッター
- 10 受け箱
- a～h ローラー

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物用マスターペレットの製造時の取り扱い性を向上させ、低水分率マスターペレットを提供する。更には、該マスターペレットを用いて、優れた機械的特性を有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアミド／ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に導電性を付与するためのマスターペレットとして、ポリエステル及びカーボンよりなるマスターペレットを用いる。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 4 - 1 1 8 7 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社